

# Attorney Docket No. Q67859 PATENT APPLICATION

IN THE SAITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Mitsuru SAWANO

Appln. No.: 10/026,762

Confirmation No.: 9789

Filed: December 27, 2001

IMAGE RECORDING APPARATUS AND METHOD AND RECORDING SHEET FOR USE

THEREWITH

# SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Sir:

For:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Group Art Unit: 2853

Examiner: Not Yet Assigned

SUGHRUE MION, PLLC 2100 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, D.C. 20037-3213 Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-398268

Date: March 18, 2002

Registration No. 23,063



日 PATENT OFFICE JAPAN

**Mitsuru SAWANO** Filed: December 27, 2001 Q67859 Appln. No.: 10/026,762

Group Art Unit: 2853°

(202) 293-7060

冮

1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月27日

出

Application Number:

特願2000-398268

[ ST.10/C ]:

[JP2000-398268]

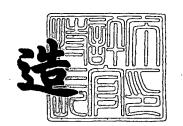
出 Applicant(s):

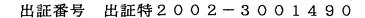
富士写真フイルム株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office







### 特2000-398268

【書類名】

特許願

【整理番号】

P-33616

【提出日】

平成12年12月27日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B41J 2/315

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィ

ルム株式会社内

【氏名】

沢野 充

【特許出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】

小栗 昌平

【電話番号】

03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】

03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】

03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】

03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】

03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

092740

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】

要

# 【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録方法及び画像記録装置並びにこれに用いる記録シート 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エレクトロクロミック材料からなる発色層、及び特定温度範囲で電気伝導度が増大する電解層を有する記録シートを用い、該記録シートの表裏面に電圧を印加すると同時に、複数の加熱素子が直線方向に並べられた記録へッドを該直線方向に直交する方向で該記録シートの表面と相対移動させ、前記加熱素子により熱を印加した部分のみを発色反応させて前記記録シートに画像を形成することを特徴とする画像記録方法。

【請求項2】 エレクトロクロミック材料からなる発色層を有する記録シートを用い、複数の独立駆動電極が直線方向に並べられた記録ヘッドを該直線方向に直交する方向で該記録シートの表面と相対移動させ、前記独立駆動電極により電圧を印加した部分のみを発色反応させて前記記録シートに画像を形成することを特徴とする画像記録方法。

【請求項3】 前記記録シートが、異なる色に発色する複数の記録シートを多段に積層した積層記録シートであって、各色の記録シートに対して選択的に電圧を印加して画像を形成することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の画像記録方法。

【請求項4】 前記記録シートが、印加電圧に応じてそれぞれ異なる色に発色する複数の発色セルを発色層内に分散配置すると共に、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて電解層内に分散配置した多色記録シートであって、前記多色記録シートへ発色種に応じた所定の電圧を印加すると共に、前記電解質セルを発色種に応じた所定の温度範囲で選択的に加熱することで画像を形成することを特徴とする請求項1記載の画像記録方法。

【請求項5】 エレクトロクロミック材料からなる発色層、及び特定温度範囲で電気伝導度が増大する電解層を有した記録シートが載置される平面固定電極と、

前記記録シートの上面に接触する帯状可動電極、及び前記平面固定電極に摺接

する摺接電極、並びに直線状に配列され前記帯状可動電極を介して前記記録シートに熱を印加する複数の加熱素子を備え、前記帯状可動電極と前記摺接電極との間に電圧を印加しつつ前記加熱素子を選択的に加熱する記録へッドと、

前記加熱素子の並び方向に直交する方向に沿って前記平面支持体に対して前記 記録ヘッドを相対移動する移動手段とを具備したことを特徴とする画像記録装置

【請求項6】 エレクトロクロミック材料からなる発色層を有した記録シートが載置される平面固定電極と、

直線状に配列された複数の独立駆動電極、及び前記平面固定電極に摺接する摺接電極を備え、前記独立駆動電極と前記摺接電極との間に選択的に電圧を印加する記録ヘッドと、

前記独立駆動電極の並び方向に直交する方向に沿って前記平面支持体に対して 前記記録ヘッドを相対移動する移動手段とを具備したことを特徴とする画像記録 装置。

【請求項7】 前記平面固定電極が前記記録シートより大きく形成され、前記記録シートからはみ出した前記平面固定電極の露出部分に摺接するように前記摺接電極が前記ヘッドに配設されていることを特徴とする請求項5又は請求項6記載の画像記録装置。

【請求項8】 前記記録ヘッドが、前記加熱素子又は前記独立駆動電極の並び方向の端部に、前記摺接電極が配設されていることを特徴とする請求項7記載の画像記録装置。

【請求項9】 異なる色に発色する複数の前記記録シートを複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させつつ介装して構成した多層記録シートと、

記録ヘッド側に設けられ、前記介装された透明電極のそれぞれに摺接させる複数の摺接電極とを備えたことを特徴とする請求項5~請求項8のいずれか1項記載の画像記録装置。

【請求項10】 前記記録シートが、印加電圧に応じてそれぞれ異なる色に 発色する複数の発色セルを発色層内に分散配置し、それぞれ異なる温度範囲で電 気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて電解層内に 分散配置した多色記録シートであることを特徴とする請求項5~請求項8のいず れか1項記載の画像記録装置。

【請求項11】 エレクトロクロミック材料からなる発色層を有する記録シートであって、

前記発色層に接触して設けられ、特定の温度範囲で電気伝導度が増大する電解 質からなる電解層を備えたことを特徴とする記録シート。

【請求項12】 エレクトロクロミック材料からなり異なる色に発色する複数の記録シートを複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させつつ介装して構成したことを特徴とする記録シート。

【請求項13】 異なる色に発色する複数の前記記録シートを複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させつつ介装して構成したことを特徴とする請求項11記載の記録シート。

【請求項14】 前記発色層が、印加電圧に応じてそれぞれ異なる色に発色する複数の発色セルを分散配置してなり、前記電解層が、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて分散配置してなることを特徴とする請求項11又は請求項13記載の記録シート。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学的な酸化還元反応によって光吸収が可逆的に変化するエレクトロクロミック材料を用いて、画像の記録・発色による画像の表示を行う画像記録方法及び画像記録装置並びにこれに用いる記録シートに関する。

[0002]

## 【従来の技術】

表示素子の一つに、電気化学的な酸化還元反応によって光吸収が可逆的に変化するエレクトロクロミック(EC)素子がある。EC素子は、透明電極間にEC材料薄膜と、電解液又は固体電解質とを積層した構造、或いはEC材料を電解液に溶解した構造を持つ。

[0003]

このEC素子では、積層したEC材料薄膜と固体電解質とに透明電極を介して電圧を印加することで、電気化学的な酸化還元反応を生じさせ、EC材料薄膜の全面を可逆的に発消色反応させることができる。EC素子は、駆動電圧が低く、メモリー性があり、光吸収型であるので強い外光下でも明瞭な視野角依存性のない表示が得られる。

[0004]

従来、この種のEC素子を用いた画像記録装置には、その駆動方式として、EC材料を挟んで複数のX電極と、Y電極をそれぞれ精細に平行配置し、その交点を表示画素とする単純マトリクス方式が採用されていた。

[0005]

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、EC材料を用いた上述の画像記録装置は、任意の部分で発消色 反応を行わせるのに、対向させたマトリクス状のXY電極に電圧を印加し、その 交点を表示画素として発消色反応を行わせるので、多くの配線が必要になる。ま た、EC材料の構成が複雑になって製造コストが増大した。

本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、複雑な配線をEC材料に形成せずに、自由なパターンの画像が記録・表示できる画像記録方法及び画像記録装置並びにこれに用いる記録シートを提供し、EC材料を用いた画像記録装置の製造コストの低減を図ることを目的とする。

[0006]

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明に係る請求項1記載の画像記録方法は、エレクトロクロミック材料からなる発色層、及び特定温度範囲で電気伝導度が増大する電解層を有する記録シートを用い、該記録シートの表裏面に電圧を印加すると同時に、複数の加熱素子が直線方向に並べられた記録ヘッドを該直線方向に直交する方向で該記録シートの表面と相対移動させ、前記加熱素子により熱を印加した部分のみを発色反応させて前記記録シートに画像を形成することを特徴とする

## [0007]

この画像記録方法では、記録ヘッドが記録シートに対して相対移動され、記録シートの表裏面に電圧が印加されると同時に、所望の表示画素に加熱素子から熱刺激が加えられることで、任意の加熱素子により熱の印加された部分のみが発色反応し、記録シートに画像が形成される。即ち、電圧及び熱の印加された部分が表示画素となる。従って、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる。

## [0008]

請求項2記載の画像記録方法は、エレクトロクロミック材料からなる発色層を 有する記録シートを用い、複数の独立駆動電極が直線方向に並べられた記録ヘッ ドを該直線方向に直交する方向で該記録シートの表面と相対移動させ、前記独立 駆動電極により電圧を印加した部分のみを発色反応させて前記記録シートに画像 を形成することを特徴とする。

# [0009]

この画像記録方法では、複数の独立駆動電極の並べられた記録ヘッドが記録シートの表面と相対移動され、任意の独立駆動電極により電圧の印加された部分のみが発色反応し、記録シートに画像が形成される。即ち、電圧の印加された部分でのみが表示画素となる。従って、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる。

#### [0010]

請求項3記載の画像記録方法は、前記記録シートが、異なる色に発色する複数の記録シートを多段に積層した積層記録シートであって、各色の記録シートに対して選択的に電圧を印加して画像を形成することを特徴とする。

#### [0011]

この画像記録方法では、例えばY、M、C色等の各色の記録シートに対してそれぞれ選択的に電圧を印加することにより、多色の画像記録・表示を行うことができる。

#### [0012]

請求項4記載の画像記録方法は、前記記録シートが、印加電圧に応じてそれぞ



れ異なる色に発色する複数の発色セルを発色層内に分散配置すると共に、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて電解層内に分散配置した多色記録シートであって、前記多色記録シートへ発色種に応じた所定の電圧を印加すると共に、前記電解質セルを発色種に応じた所定の温度範囲で選択的に加熱することで画像を形成することを特徴とする

# [0013]

この画像記録方法では、例えばY、M、C色等の各色の発色材料を、発色種に応じた印加電圧の下で、発色種に応じた所定温度範囲に加熱することで、それぞれ選択的に発色させることにより、発色層を単層構造のままで多色の画像記録・表示を行うことができる。

# [0014]

請求項5記載の画像記録装置は、エレクトロクロミック材料からなる発色層、及び特定温度範囲で電気伝導度が増大する電解層を有した記録シートが載置される平面固定電極と、前記記録シートの上面に接触する帯状可動電極、及び前記平面固定電極に摺接する摺接電極、並びに直線状に配列され前記帯状可動電極を介して前記記録シートに熱を印加する複数の加熱素子を備え、前記帯状可動電極と前記摺接電極との間に電圧を印加しつつ前記加熱素子を選択的に加熱する記録へッドと、前記加熱素子の並び方向に直交する方向に沿って前記平面支持体に対して前記記録へッドを相対移動する移動手段とを具備したことを特徴とする。

# [0015]

この画像記録装置では、移動手段により記録ヘッドが移動され、平面固定電極と帯状可動電極を介して記録シートに電圧が印加されると同時に、任意の移動位置で任意の加熱素子が記録シートへ熱刺激を加えることで、熱の印加された部分のみが発色反応し、記録シートに画像が形成される。即ち、電圧及び熱の印加された部分が表示画素となる。従って、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる。

#### [0016]

請求項6記載の画像記録装置は、エレクトロクロミック材料からなる発色層を



有した記録シートが載置される平面固定電極と、直線状に配列された複数の独立 駆動電極、及び前記平面固定電極に摺接する摺接電極を備え、前記独立駆動電極 と前記摺接電極との間に選択的に電圧を印加する記録ヘッドと、前記独立駆動電 極の並び方向に直交する方向に沿って前記平面支持体に対して前記記録ヘッドを 相対移動する移動手段とを具備したことを特徴とする。

## [0017]

この画像記録装置では、移動手段により記録ヘッドが移動され、記録ヘッドに 設けられた複数の独立駆動電極のうち任意のものが選択駆動されることで、電圧 の印加された部分のみが発色反応し、記録シートに画像が形成される。即ち、電 圧の印加された部分が表示画素となる。従って、マトリクス状の複雑な配線をE C材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる

#### [0018]

請求項7記載の画像記録装置は、前記平面固定電極が前記記録シートより大き く形成され、前記記録シートからはみ出した前記平面固定電極の露出部分に摺接 するように前記摺接電極が前記ヘッドに配設されていることを特徴とする。

#### [0019]

この画像記録装置では、記録シートからはみ出した平面固定電極の部分に記録 ヘッドの摺接電極が接触することで、記録ヘッドの各移動位置におけるEC材料 に、簡素な構造で電圧印加が可能になる。

#### [0020]

請求項8記載の画像記録装置は、前記記録ヘッドが、前記加熱素子又は前記独立駆動電極の並び方向の端部に、前記摺接電極が配設されていることを特徴とする。

#### [0021]

この画像記録装置では、記録ヘッドの長手方向の端部に摺接電極を配設することで、記録ヘッドの構造を簡単化することができる。

#### [0022]

請求項9記載の画像記録装置は、異なる色に発色する複数の前記記録シートを 複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させ



つつ介装して構成した多層記録シートと、記録ヘッド側に設けられ、前記介装された透明電極のそれぞれに摺接させる複数の摺接電極とを備えたことを特徴とする。

## [0023]

この画像記録装置では、記録ヘッド側で複数設けられた摺接電極から各記録シートにそれぞれ設けられた透明電極、及び平面固定電極に対して選択的に電圧を 印加することにより、記録シート毎に異なる発色で自由なパターンの画像を記録 ・表示させることができる。

## [0024]

請求項10記載の画像記録装置は、前記記録シートが、印加電圧に応じてそれぞれ異なる色に発色する複数の発色セルを発色層内に分散配置し、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて電解層内に分散配置した多色記録シートであることを特徴とする。

# [0025]

この画像記録装置では、各色毎に設けられた発色セルに対し、異なる印加電圧 、異なる印加熱とを組み合わせて印加することにより、発色の制御を行うことが でき、自由なパターンの画像を多色で記録・表示させることができる。

#### [0026]

請求項11記載の記録シートは、エレクトロクロミック材料からなる発色層を 有する記録シートであって、前記発色層に接触して設けられ、特定の温度範囲で 電気伝導度が増大する電解質からなる電解層を備えたことを特徴とする。

### [0027]

この記録シートでは、記録シートに電圧を印加した状態で選択的に加熱することにより、この加熱された部分か発色する。これにより、所望の画像を記録・表示させることができる。

## [0028]

請求項12記載の記録シートは、エレクトロクロミック材料からなり異なる色に発色する複数の記録シートを複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させつつ介装して構成したことを特徴とする。

[0029]

この記録シートでは、各記録シートを異なる色に発色させることにより、多色 画像を記録・表示させることができる。

[0030]

請求項13記載の記録シートは、異なる色に発色する複数の前記記録シートを 複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させ つつ介装して構成したことを特徴とする。

[0031]

この記録シートでは、記録シート毎に電圧を印加して選択的に加熱することにより、電圧の印加された記録シートの加熱部分が発色する。これにより、多色画像を記録・表示させることができる。

[0032]

請求項14記載の記録シートは、前記発色層が、印加電圧に応じてそれぞれ異なる色に発色する複数の発色セルを分散配置してなり、前記電解層が、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを前記発色セルの発色種に対応させて分散配置してなることを特徴とする。

[0033]

この記録シートでは、記録シートに所望の発色種に応じた電圧を印加しつつ、 所望の発色セルに対応する電解質セルを電気導電性が増大する温度範囲に温度設 定することで、この電解質セルに対応する発色セルが発色する。これにより、特 定色の発色セルを選択的に発色させることができ、発色層を単層構造のまま多色 の画像記録・表示を行うことができる。

[0034]

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る画像記録方法及び画像記録装置の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

図1は本発明の第1実施形態に係る画像記録装置の側面図で(a)は分解図、

(b) は組立図であり、図2は図1に示す記録ヘッドを下側から見た平面図、図3は画像記録装置全体の平面図である。

[0035]

この実施形態による画像記録装置1は、図1に示すように、概略的にはベース上に記録媒体を狭持して記録ヘッドを設置した構成としている。ベースとしての平面支持体3は、例えば矩形状に形成され、その上面には同じ面積の平面固定電極5が形成されている。平面固定電極5の上面には、後に詳述するEC材料を備えて構成され電圧及び熱の印加された領域が発色反応する記録シート7が設けられる。平面支持体3上の平面固定電極5は、この記録シート7より大きく形成されている。

[0036]

記録シート7の上方には、図2に示すように記録シート7に接触する帯状可動電極9を下面に有し、この帯状可動電極9を介して記録シート7へ熱を印加する複数の加熱素子11が直線状に並べられた記録ヘッド13が設けられている。記録ヘッド13は、加熱素子11の並び方向に細長に形成される。また、記録ヘッド13は、加熱素子11の並び方向と直交する方向、即ち、図3の矢印 a 方向へ、平面支持体3に対して平行に移動可能に設けられている。なお、加熱素子11は、図中簡単化して描いているが、実際には高密度に配列されたものであり、これによって、例えば300dpi以上の緻密な画像形成をも可能にしている。

[0037]

また、記録ヘッド13下面の両端には摺接電極15がそれぞれ設けられており、この摺接電極15は、記録シート7からはみ出した平面固定電極5の露出部分16にスライドしながら接触する。そして、記録ヘッド13下面の帯状可動電極9と摺接電極15との間に電圧を印加すると、記録シート7に電圧が印加される。また、加熱素子11により記録ヘッド13下面に接触する記録シート7を選択的に加熱しつつ、記録ヘッド13と記録シート7とを相対移動可能に構成されている。これにより、電解の印加された記録シート7の全面に対して選択的に加熱可能な構成となっている。

[0038]

次に、記録シート7について説明する。

図4は本実施形態の画像記録装置1に用いる記録シート7の断面図である。記

録シート7は、支持体となる透明電極17、電解層18、発色層(EC層)19 を順次積層して構成されている。

透明電極17は、例えばITO等の透明支持体が使用できる。

電解層18は、発色層19に隣接させることにより発色層19にイオンを供給 する層であり、マトリックス樹脂(母層)としてのイオン導電性樹脂にイオン電 解材料を分散させた複合体により形成されている

発色層19は、電界をかけることで発色する層であり、マトリックス樹脂(母層)としてのイオン導電性樹脂にフタロシアニン系エレクトロクロミック材料を分散させた複合体により形成されている。

[0039]

イオン導電性樹脂のマトリックス樹脂となる高分子材料(エレクトロクロミック材料や電解材料が分散する高分子材料)としては、イオン電解材料をドープしたとき導電性を発揮する樹脂であれば適用可能であるが、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)樹脂、ポリエチレンオキシド(PEO)樹脂、ポリビニルブチラール(PVB)樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、酢酸ビニル樹脂、キシレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等を使用することができる。

[0040]

電解層18のマトリックス樹脂(イオン導電性樹脂)に分散されるイオン電解材料としては、例えば、基本的なドライ系高分子固体電解質材料等の有機材料を用いることができる。高分子固体電解質を作製するには、ポリエーテル構造、ポリスルフィド構造あるいはポリエチレンイミン構造を有する置換ビニルモノマーを使用する。置換ビニル基としては、エチレン基、スチレン基、ブタジエン基、塩化ビニル基、酢酸ビニル基、アクリル酸基、アクリル酸メチル基、メチルビニルケトン基、アクリルアミド基、メタクリル酸基、メタクリル酸メチル基等が挙げられる。例えば、下記の表1に示すものを用いることができる。また他の構造のモノマーと混合して、共重合体を作り、物性を制御することも可能である。

[0041]

# 【表1】

基本構造	置換基	
基本構造  R <sub>1</sub> — (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> O — R <sub>2</sub> R <sub>1</sub> — (SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> S — R <sub>2</sub> R <sub>1</sub> — (NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH — R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> = CH — エチレン基  CH <sub>2</sub> = CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — スチレン基  CH <sub>2</sub> = CHCH <sub>2</sub> — プロピレン基  CH <sub>2</sub> = CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — プテン基  CH <sub>2</sub> = CHCH = CH — ブタジエン基  CH <sub>2</sub> = CCl — 塩化ビニル基  CH <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> COOC — 酢酸ビニル基  CH <sub>2</sub> = CHCO — アクリル酸基  CH <sub>2</sub> = CHCOOCH <sub>2</sub> — アクリル酸基  CH <sub>2</sub> = C (CH <sub>8</sub> ) CO — メタクリル酸基  CH <sub>2</sub> = C (CH <sub>3</sub> ) COOCH <sub>2</sub> — メタクリル酸メチル基  CH <sub>2</sub> = C (CH <sub>3</sub> ) COOCH <sub>2</sub> — メタクリル酸メチル基  CH <sub>2</sub> = CHCOCH <sub>2</sub> — メチルビニルケトン基  CH <sub>2</sub> = CHCONH — アクリルアミド基	
	H CH <sub>s</sub> R <sub>1</sub>	

# [0042]

支持電解質には、高分子固体電解質に溶解するものであれば、広く使用することができる。例えば、下記の表 2 に示すものを用いることができる。

[0043]

# 【表2】

分 類	具 体 例	
無機酸陰イオン- アルカリ金属塩	$XAsF_6$ , $XPF_6$ , $XBF_4$ , $XCIO_4$ (X = H, Li, K, Na)	
有機酸陰イオン- アルカリ金属塩	$XCF_{3}SO_{3}$ , $XC_{n}F_{2n+1}SO_{3}$ (n = 2, 4, 8), $XN (CF_{3}SO_{2})_{2}$ , $XC (CF_{3}SO_{2})_{3}$ , $XB (CH_{8})_{4}$ , $XB (C_{6}H_{5})_{4}$ (X = H, Li, K, Na)	
四級アンモニウム塩	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> N · Y, $C_nH_{2n+1}N$ (CH <sub>8</sub> ) <sub>8</sub> · Y (n = 10~18), ( $C_nH_{2n+1}$ ) <sub>2</sub> N (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · Y (n = 10~18), (Y = BF <sub>4</sub> , PF <sub>6</sub> , ClO <sub>4</sub> , F, Cl, Br, OH)	
アニオン性界面活性剤	$\begin{split} C_n H_{2n+1} COO \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ C_n H_{2n+1} OC_n H_{2m} COO \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ m=10 \sim 18), \\ C_{10} H_7 COO \cdot X, \\ C_n H_{2n+1} C_{10} H_6 COO \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ C_n H_{2n+1} SO_8 \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ C_n H_{2n+1} OC_m H_{2m} SO_3 \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ m=10 \sim 18), \\ C_{10} H_7 SO_3 \cdot X, \\ C_8 H_{2n+1} C_{10} H_8 SO_3 \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ C_8 H_{2n+1} OSO_3 \cdot X & (n=10 \sim 18), \\ C_8 H_{2n+1}$	
イミダゾリウム塩	$R_{1}$ $R_{2}$ $R_{3}$ $R_{4} = -H_{1} - CH_{3} - C_{2}H_{5} - C_{3}H_{7}$ $R_{2} = -H_{1} - CH_{3} - C_{2}H_{5} - C_{3}H_{7}$ $R_{3} = -H_{1} - CH_{3} - C_{2}H_{5} - C_{3}H_{7}$ $Y = BF_{4}, PF_{5}, ClO_{4}, F, Cl, Br, OH)$	

[0044]

上述した有機材料からなる電解質は、一般に熱でイオン伝導性が変化する特性を有している。この電解質は、室温においては $10^{-8} \sim 10^{-6}$  S/c m程度のイオン伝導性しか示さないが、加熱することにより $10^{-5} \sim 10^{-3}$  S/c m程度に増大する。即ち、室温下で電極に電圧を印加しても変化しないが、高温下で同じ印加電圧を負荷すると発色するようになる。

# [0045]

ただし、このイオン伝導度は温度と共に連続的に上昇する特性となっており、 電解層18の系がアモルファスの場合には臨界温度のような特性変化の臨界点を 示さないため発色制御が困難である。そのため、電解層18に用いる電解質とし ては、系が結晶性の電解質を用いることが望ましい。結晶性の電解質としては、 直鎖PEOを用いるのが一番簡単である。

## [0046]

発色層19のマトリックス樹脂(イオン導電性樹脂)に分散されるエレクトロクロミック材料としては、多色表現が可能な希土類金属ジフタロシアニン、Snフタロシアニン、Coフタロシアニン、Moフタロシアニン等が適用可能である

#### [0047]

エレクトロクロミック材料として使用する希土類金属ジフタロシアニンは、多色表現が可能であり、特に、ランタノイド系金属は、赤青緑等における多色化が可能であり好ましい。ランタノイド金属としては、ルテチウム(Lu)、イッテルビウム(Yb)、ツリウム(Tm)、エルビウム(Er)、ホロミウム(Ho)、ジスプロシウム(Dy)、テルビウム(Tb)、ガドリウム(Gd)、ユウロピウム(Eu)、サマリウム(Sm)、プレメティウム(Pm)、ネオジウム(Nd)、プラセオジウム(Pr)、セシウム(Ce)、ランタン(La)を使用することができる。

## [0048]

なお、電解層18及び発色層19の膜形成方法としては、スピンコート法、ディップコート法等が使用できる。また、図4に示す記録シート7では、電解層18上に発色層19を形成する構成としたが、発色層19に電解層18が隣接する

構造の逆の配置でもよい。

上述した記録シート7の構造によれば、平面固定電極5と帯状可動電極9との間に電圧を印加して加熱することにより、発色層19を発色させることが可能となる。

## [0049]

次に、このように構成された画像記録装置1を用いての画像記録方法を説明する。

画像記録装置1の記録シート7に画像を記録するには、平面固定電極5と帯状可動電極9との間に電圧を印加すると共に、画像データに基づき所望の加熱素子11を加熱して記録シート7へ熱刺激を与えながらヘッド13を平行移動させる。記録シート7の所望の表示画素が加熱素子11によって加熱されたとき、記録シート7の加熱位置では、印加電圧に応じた発色を生じる。これにより、任意の加熱素子11により熱の印加された部分のみが発色反応し、記録シート7に画像が形成される。即ち、熱及び電圧の印加された部分が表示画素となる。従って、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録シート7に記録・表示可能となる。

#### [0050]

また、画像記録装置1は、記録シート7に用いる色材の色相変化、或いは、発色、消色が可逆的である場合には、可逆的記録・表示装置としての使用が可能である。発色、消色を例にとって説明すれば、前記のようにしてEC化合物により画像を形成した後に画像を消去するには、記録シート7を全面加熱して、EC化合物が消色する方向の電圧(例えば、発色に酸化電位をかけた場合は還元電位)を印加すればよい。この電圧の印加により、発色した色材は消色し、それ以外の色材には変化がないため、形成した画像の消去を行うことができる。この画像の形成及び消去は、EC化合物の寿命が尽きるまでの間、熱刺激の付与と電圧の制御のみを行うことで、任意に何回でも繰り返して行うことができる。

#### [0051]

上記のように単層の発色層を特定の色に発色させる構成の他、単層の発色層で 複数色に発色させることもできる。この記録シートの一例を以下に説明する。 この場合の記録シート8は、例えば図5に一部断面図を示すように、発色する 色毎に分離して形成した発色層19、及びこれに対応して設けた電解層18を有 している。

各電解層18は、異なる温度で電気導電性が大きくなる特性を有しており、この温度特性によって選択的に発色を制御可能にしている。特性変化の臨界点を生じる具体的な溶融点は、PEOの分子量や支持電解質の種類、PEO/支持塩比等によって変化するため、例えば3種類の温度変化点をもつ素材を混合する場合には、この性質を利用した3種類の電解質を用いれば良い。

[0052]

図5に示す記録シート8では、C, M, Yの三色に発色する発色セル19a, 19c, 19cを分散配置した発色層19と、各色毎に異なる種類の電解質からなる電解質セル18a, 18b, 18cとを発色セル19a, 19b, 19cの発色種に対応させて分散配置した電解層18を形成している。

具体的には、低温(例えば70℃)以上で電気伝導度が大きくなる電解質セル 18a を C 色発色用の発色セル19a に隣接させ、中温(例えば85 ℃)以上で電気伝導度が大きくなる電解質セル18b を M色用の発色セル18b に隣接させ、高温(例えば100 ℃)以上で電気伝導度が大きくなる電解質セル18c を Y 色用の発色セル19c に隣接させた構成としている。それぞれのエレクトロクロミック層は、発色電圧が異なるものを選んでおり、C発色用は高電圧(例えば100 V)以上、M発色用は中電圧(例えば70 V)以上、Y発色用は低電圧(例えば30 V)以上で発色する。表3 にこの構成による加熱温度と電極間電圧と発色との関係をまとめて示した。なお、1 色のセルのサイズは100  $\mu$  m以下に細かに塗り分けられており、その並びは規則的に配列させてもよく、ランダムに配列させてもよい。

[0053]

# 【表3】

電圧	高圧100V	С		
	中圧70V		· M	
	低圧30V			Υ
		低温70℃	中温85℃	高温100℃

温度

[0054]

この記録シート8による画像記録方法としては、例えば、記録ヘッド13の平面固定電極5と帯状可動電極9と間の電極間電圧を所定の低電圧に設定した状態で、加熱素子11をY色の画像データに応じて高温加熱しつつ記録ヘッド13を移動させ、記録シート8面へ熱刺激を与える。次いで、記録ヘッド13を初期位置に戻し、或いは移動方向を反転させ、電極間電圧を所定の中電圧に設定した状態で加熱素子11をM色の画像データに応じて中温加熱しつつ同様に移動させる。そして、電極間電圧を所定の高電圧に設定した状態で加熱素子11をC色の画像データに応じて低温加熱しつつ移動させる。この3回の記録走査により、記録シートへY、M、C色の画像データが記録され、この画像データに応じた画像が表示される。なお、消去は全面を高温・高逆電圧にすることで達成できる。

[0055]

この記録シート8の構成によれば、単一の記録シートでありながら、複数色の表示が可能となり、発色をY, M, Cの3色とすることでフルカラー画像を形成することができる。これにより、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる。

[0056]

次に、本発明に係る画像記録装置の第2実施形態を説明する。

図6は本発明に係る第2実施形態の画像記録装置の側面図で(a)は分解図、

(b) は組立図である。なお、以下の各実施形態において、図1に示した部材と同一の部材には同一の符号を付し、重複する説明は省略するものとする。

この実施形態による画像記録装置21は、記録ヘッド23に上述の帯状可動電極を省くと共に、上述の加熱素子11に代えて複数の独立駆動電極25を設けている。他の構成は上述の画像記録装置1と同様である。

[0057]

また、常温で電気伝導性を有すれば、第1実施形態に示した有機材料の電界質 も使用可能である。

[0058]

この画像記録装置21によれば、複数の独立駆動電極25の並べられた記録へッド23が記録シート27の表面と相対移動され、任意の独立駆動電極25により電圧が印加されると、その電圧の印加された部分のみが発色反応し、記録シート27に画像が形成される。即ち、電圧の印加された部分のみが表示画素となり、画像記録装置1の場合と同様に、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像が記録・表示可能となる。

[0059]

図7は、平面固定電極5と帯状可動電極9との間に印加電圧のパルスを100

msとして電界をかけ、発色層を発色させた印加電圧波形の一例を示している。 この記録シート27では、電極間の電圧が-4V,0V,4Vとなるように印加 電圧を変化させることで、これに対応して青、黄緑、緑を発色させることができ る。この印加電圧は、画像記録装置1により任意に設定される。

このように、上述した記録シート7の構造によれば、平面固定電極5と独立駆動電極25との間に印加される電圧値により、希土類金属ジフタロシアニン(エレクトロクロミック粒子)の酸化及び還元状態を任意に選択して、発色層19において複数の正負の電圧値に対応する色を発色させることが可能となる。

# [0060]

またこの画像記録装置21によれば、熱衝撃を加えずに自由なパターンの画像 が記録・表示可能となるので、記録シートが熱により変質することなく、また、 画像記録装置の構造を簡素化することができる。

# [0061]

次に、本発明に係る画像記録装置の第3実施形態を説明する。

図8は本発明に係る第3実施形態の画像記録装置の側面図で(a)は分解図、(b)は組立図である。

この実施形態による画像記録装置31は、それぞれ異なる色に発色する複数(本実施形態では一例として3色)の記録シート34,35,36を積層すると共に、記録シート34,35の下面にITO等の透明な平面電極38,39を介装した多層記録シート37を用いている。この多層記録シート37の各記録シート34,35,36は、例えばイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)に発色するEC材料で形成される。

#### [0062]

この多層記録シート37は、平面支持体3の上面に形成された平面固定電極5上に載置され、さらにこの多層記録シート37の上方には、帯状可動電極9を下面に有しこの帯状可動電極9を介して熱を印加する複数の加熱素子11が配列された記録ヘッド13が設けられる。各記録シート34,35,36は上層のものほど面積が小さく形成され、端部が階段状となっている。これにより、平面電極38はその下層の記録シート35の上面に延出して形成され、また同様に、平面



電極39はその下層の記録シート36の上面に延出して形成されている。一方、 記録ヘッド33の長手方向両端の下面には、それぞれ3つの摺接電極15a, 1 5b, 15cが記録ヘッド33内方のものほど垂下長を短くして設けられている 。各摺接電極15a, 15b, 15cは、露出した多層記録シート37端部の平 面電極38, 39及び平面固定電極5に接触する。

[0063]

この画像記録装置31によれば、例えばY色の記録を行う場合、Y色記録用の記録シート(例えば記録シート34)のみに電圧を印加し、その色に該当する画像データに応じて加熱素子11を加熱することで記録シート34に熱刺激を与える。これをC色、M色に対しても同様に記録シート35,36へ画像データ様に熱刺激を与えることで、自由なパターンの画像を多色で記録・表示させることができる。

[0064]

また、本実施形態では、第1実施形態と同様の記録シートを用いているが、第2実施形態に示すような加熱せずに電界印加により記録を行うものとしてもよい。この場合、画像記録装置31は第2実施形態と同様に独立駆動電極と平面固定電極との間に電圧印加する構成とすればよい。

[0065]

以上の第1、第2、第3実施形態においては、平面状の記録シートが固定配置され、この記録シートに対して記録ヘッドが移動される場合を例に説明したが、本発明に係る画像記録装置は、記録シートと記録ヘッドとが相対移動されるものであれば、その他の構成であってもよい。

[0066]

その他の相対移動可能な構成としては、例えば、図9(a)に示すように、平面支持体をドラム41で形成し、その円周面に記録シート7を固定し、記録ヘッド43をドラム41の軸線方向に移動させ、ドラム円周面に螺旋状の軌跡で記録を行うもの、図9(b)に示すように、ドラム41の円周面に記録シート7を固定し、記録ヘッド43をドラム41の軸線方向に移動させ、軸線と平行な記録を行うもの、図9(c)に示すように、ドラム41の円周面に記録シート7を固定



し、複数の加熱素子11を直線方向に並設したライン記録ヘッド45で記録を行うもの、図9(d)に示すように、架橋体47に、X方向に移動可能な記録ヘッド49を設け、記録シート7をY方向に搬送して記録を行うもの、図9(e)に示すように、架橋体47に、X方向に移動可能な記録ヘッド49を設け、架橋体47を支持レール51によってY方向に移動させて記録を行うもの等が挙げられる。

[0067]

## 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明に係る画像記録方法は、加熱素子により記録シートの任意の位置に熱を印加し、同時に、記録シートの表裏面に電圧を印加させることで、記録シートの任意の部分のみを発色反応させて、記録シートに画像を形成するので、電圧及び熱の印加された部分を表示画素とすることができ、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成しなくとも、自由なパターンの画像を記録・表示させることができる。この結果、EC材料を用いた画像記録装置の製造コストを低減することができる。

[0068]

本発明に係る画像記録装置は、平面固定電極の上面に記録シートを設け、この記録シートの表面に帯状可動電極を接触させながら、複数の加熱素子によって熱を印加する記録ヘッドを、記録シートと相対移動可能に備えたので、記録シートの所望の位置に熱を印加するとともに、電圧を印加することができ、任意の部分のみを発色反応させることができる。この結果、マトリクス状の複雑な配線をEC材料に形成せずに、EC材料の任意な位置を表示画素として発色反応させ、自由なパターンの画像を記録・表示させることができる。

また、各色毎に設けられた摺接電極から各色の記録シートに対して選択的に電圧を印加したり、各色毎に設けられた発色材料に対し、異なる電圧、異なる熱とを組み合わせて印加することにより、発色の制御を行うことができ、自由なパターンの画像を多色で記録・表示させることができる。

[0069]

本発明に係る記録シートは、エレクトロクロミック材料からなる発色層と、こ

の発色層に接触して設けられ特定の温度範囲で電気伝導度が増大する電解質からなる電解層とを備えたことで、上記画像記録装置により電圧を印加した状態で選択的に加熱されることにより、この加熱された部分か発色し、所望の画像を記録・表示させることができる。また、エレクトロクロミック材料からなり異なる色に発色する複数の記録シートを複数段積層させると共に、各記録シートの間に透明電極をシート端部で露出させつつ介装することにより、各記録シートを異なる色に発色させることができ、多色の画像を記録・表示させることができる。さらに、それぞれ異なる色に発色する複数の発色セルを分散配置して発色層を形成し、それぞれ異なる温度範囲で電気伝導性が増大する電解質セルを発色セルの発色種に対応させて分散配置して電解層を形成することにより、発色層を単層構造のまま多色の画像記録・表示を行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

### 【図1】

本発明の第1実施形態に係る画像記録装置の側面図で(a)は分解図、(b)は組立図である。

#### 【図2】

図1の記録ヘッドを下側から見た平面図である。

#### 【図3】

画像記録装置全体の平面図である。

## 【図4】

画像記録装置に用いる記録シートの断面図である。

# 【図5】

単層の発色層で複数色に発色させる記録シートの一部断面図である。

#### 【図6】

第2実施形態の画像記録装置の側面図で(a)は分解図、(b)は組立図である。

#### 【図7】

平面固定電極と帯状可動電極との間に印加電圧のパルスを100msとして電界をかけ、発色層を発色させた印加電圧波形の一例を示す図である。

# 【図8】

第3実施形態の画像記録装置の側面図で(a)は分解図、(b)は組立図である。

# 【図9】

EC材料と記録ヘッドとを相対移動させる構成の変形例を(a)~(e)で示した説明図である。

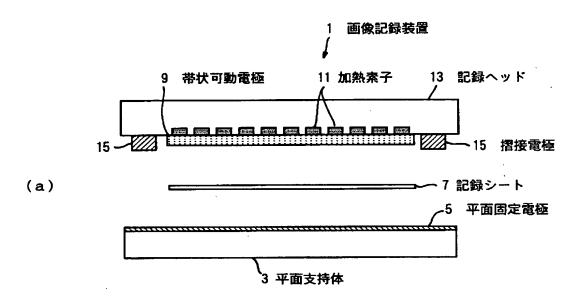
# 【符号の説明】

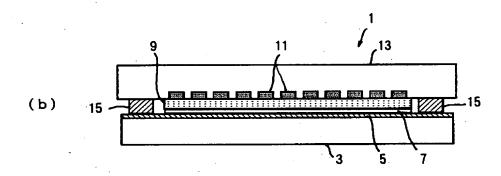
- 1, 21, 31 画像記録装置
- 3 平面支持体
- 5 平面固定電極
- 7, 8, 27 記録シート
- 9 帯状可動電極
- 11 加熱素子
- 13, 23, 33 記録ヘッド
- 15 摺接電極
- 17 透明電極
- 18 電解層
- 18a, 18b, 18c 電解質セル
- 19 発色層
- 19a, 19b, 19c 発色セル
- 25 独立駆動電極

# 【書類名】

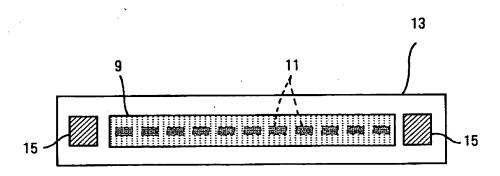
図面

【図1】

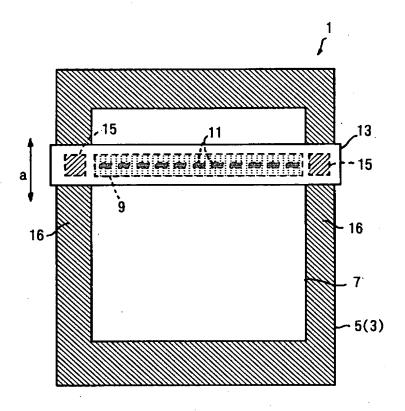




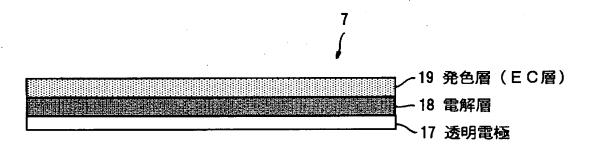
【図2】



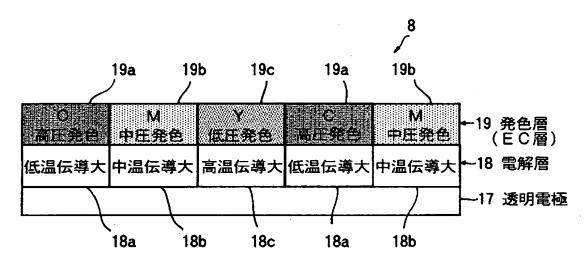
【図3】



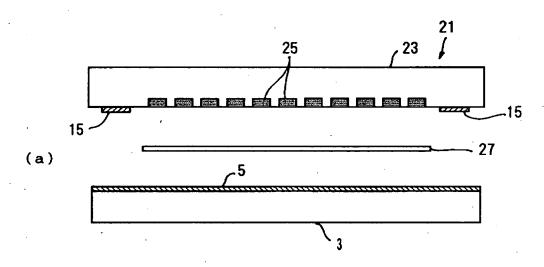
【図4】

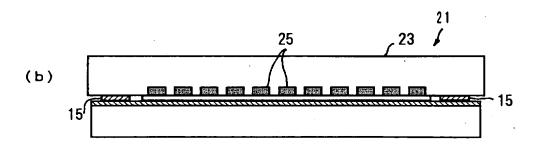


【図5】

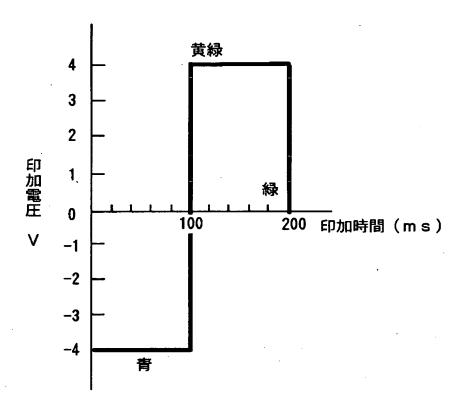


【図6】

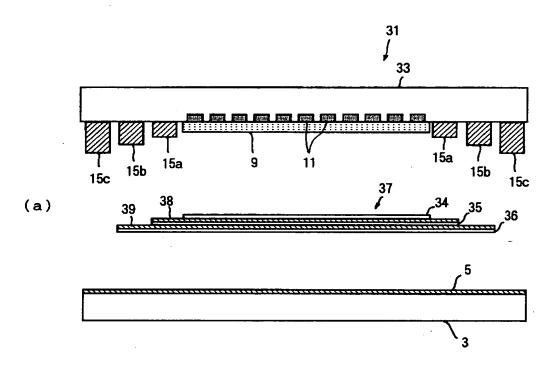


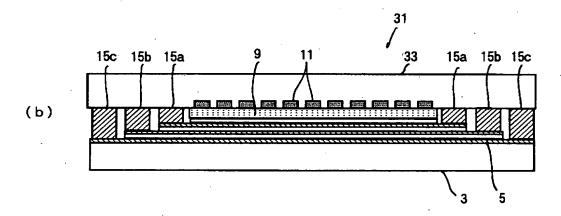


# 【図7】

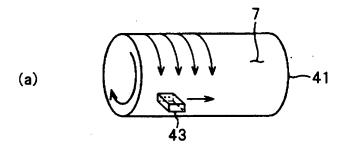


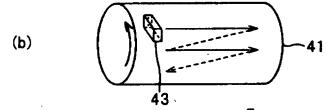
【図8】

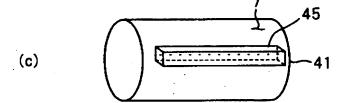


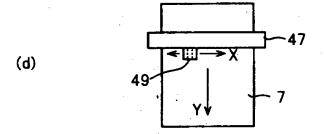


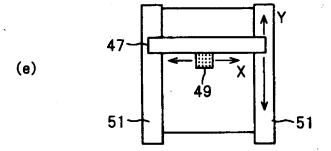
# 【図9】











## 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複雑な配線をエレクトロクロミック材料に形成せずに、自由なパターンの画像が記録・表示できる画像記録方法及び画像記録装置を提供し、EC材料を用いた画像記録装置の製造コストを低減する。

【解決手段】 エレクトロクロミック材料からなる発色層、及び特定温度範囲で電気伝導度が増大する電解層を有する記録シート7を用い、この記録シート7の表裏面に電圧を印加すると同時に、複数の加熱素子11が直線方向に並べられた記録ヘッド13を、直線方向に直交する方向で記録シート7の表面と相対移動させつつ加熱素子11を選択的に加熱する。これにより、記録シート7の加熱素子11により熱を印加され、且つ電圧の印加された部分のみを発色反応させて、記録シート7に画像を形成する。

【選択図】 図1

# 出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社